Über

Dithiocarbamate

sekundärer aromatischer Basen

und über

eine Verbindung des Formaldehyds mit dem Indigo.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. b. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Friedrich Michel

aus Schney bei Lichtenfels.

ACAD. BIBLIOTHEK ERLANGEN

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1903.

Erlangen

K. b. Hofbuchdruckerei von Hans Vollrath.

1903.

29

Gedruckt mit Genehmigung
der hohen philosophischen Fakultät
der Universität zu Erlangen.

Dekan: Herr Prof. D. E. Wiedemann.
Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Seinem lieben Vater

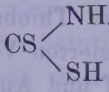
in

treuer Dankbarkeit gewidmet

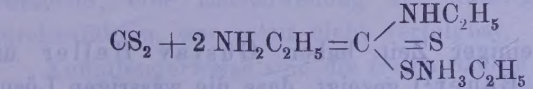
vom Verfasser.

Über Dithiocarbamate sekundärer aromatischer Basen.

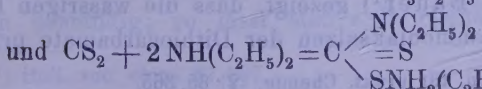
Das Ammoniumsalz der Dithiocarbaminsäure



war schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung. Zuerst gelang es Zeise im Jahre 1825 eine Kombination von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak herzustellen und 25 Jahre später Debus, welcher aus diesen Reagentien unter Vermittlung von Alkohol das Ammoniumsalz der Dithiocarbaminsäure darstellte, aber die richtige Konstitution der Verbindung nicht erkannte. Im Jahre 1873 studierte Mulder diese Substanz eingehend, erhielt auch die freie Dithiocarbaminsäure aus dem Ammoniumsalz durch Ansäuern der abgekühlten Lösung mit verdünnten Säuren in farblosen Nadeln und stellte ihre Konstitution fest. Bei Anwendung von aliphatischen Aminen an Stelle der Ammoniakmoleküle geht ganz dieselbe Reaktion vor sich, woraus sich die allgemeine Eigenschaft der primären und sekundären Alphylamine ergab, sich mit Schwefelkohlenstoff zu Salzen der Dithiocarbaminsäure zu verbinden. Die beiden Fälle werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



und



Ähnliche Verbindungen der aromatischen Reihe kannte man in den siebziger Jahren noch nicht, da die Arylamine gegen Schwefelkohlenstoff ein ganz anderes Verhalten zeigten als die fetten Basen, indem sie in den weitaus meisten Fällen bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelkohlenstoff nicht zusammentreten (eine Ausnahme bildet beispielsweise das p-Phenetidin, welches nach A. Hugershoff, Ber. 32,2247 mit Schwefelkohlenstoff zunächst p-phenetyldithiocarbaminsaures p-Phenetidin bildet), sondern erst beim Erhitzen unter Schwefelwasserstoffentwicklung die Thioharnstoffe bilden. Das Entstehen einer krystallisierten Verbindung aus Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Analin konstatierten zuerst im Jahre 1872 Hlasiwetz und Kachler, doch sind dieselben über die Zusammensetzung der Substanz nicht ins Klare gekommen; sie schrieben derselben die Formel zu

$$\begin{matrix} NH(NH_3C_6H_5)CS \\ NH(NH_3C_6H_5)CS \end{matrix} \diagdown\!\diagup S .$$

S. M. Losanitsch hat dann später die Entstehung dieses Körpers und seine Eigenschaften näher studiert und gefunden, dass bei dem Zusammengeben der oben erwähnten Reagentien Anilin, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak das Phenyldithiocarbaminsaure Ammonium $C_6H_5NH.CS.SNH_4$ entsteht und dass die gleiche Reaktion auf fast alle primären aromatischen Basen übertragbar ist. Die diesen Salzen zu Grunde liegende Phenyldithiocarbaminsäure ist im freien Zustand nicht bekannt; denn die beim Ansäuern der Salze sich ausscheidende ölige Säure zerfällt sofort in ihre Komponenten.

Vor einiger Zeit haben Gustav Heller und Wilhelm Bauer[1]) gezeigt, dass die wässrigen Lösungen von Ammoniaksalzen der Dithiocarbamate primärer

[1]) Journ. für prakt. Chemie. [2] 65, 365.

aromatischer Basen durch Entschwefeln mit Bleikarbonat neben Senfölen Monoarylthioharnstoffe liefern.

Es ergab sich dann, dass auch sekundäre aromatische Basen mit Schwefelkohlenstoff und wässrigem Ammoniak zu analogen Additionsprodukten von der Formel $R.R_1.N.CSS.NH_4$ zusammentreten. Dieselbe Beobachtung ist inzwischen auch von M. Delépine[1]) gemacht worden.

Die Reaktion ist nicht so allgemein durchführbar, wie bei primären aromatischen Basen, tritt vielmehr nur dann ein, wenn ausser dem aromatischen Rest ein aliphatischer als zweiter Substituent vorhanden ist. Die Addition geht leicht von statten bei Methyl- und Äthylanilin, etwas langsamer beim Benzylanilin, dagegen nicht mehr beim Diphenylamin.

Die wässrigen Lösungen der Ammoniumsalze sind bei weitem unbeständiger als die der Dithiokarbamate primärer aromatischer Basen und sie zerfallen schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen (vgl. M. Delépine a. a. O.) in die Komponenten, indem sich anscheinend ein Gleichgewichtszustand einstellt nach dem Schema

$$\begin{array}{l} R \\ \quad\diagdown NH \\ R_1\diagup \\ \\ NH_3 \rightarrow R \\ \quad\quad\diagdown N.CSS.NH_4 \\ CS_2 \leftarrow R_1\diagup \end{array}$$

Ein partieller Zerfall der Lösung der Additionsprodukte in anderer Richtung konnte nicht mit Sicherheit beobachtet worden. Der eigentliche Zweck der Versuche, eine Entschwefelung der wässrigen Lösung durchzuführen, war somit nicht verfolgbar.

Auffallenderweise sind die freien Säuren in manchen Fällen beständig; so lässt sich z. B. ebenso, wie die

[1]) Bull. soc. chim. 27, 807.

Dithiocarbaminsäure, die freie Äthylphenyldithiocarbaminsäure durch Ansäuern der abgekühlten Lösung ihres Ammoniaksalzes krystallisiert erhalten.

Das Resultat war ein negatives, als das Gemenge von beispielsweise Äthylanilin, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak längere Zeit stehen blieb. Während unter diesen Bedingungen die Dithiokarbamate der primären Basen sich allmählich in Diarylthioharnstoffe umwandeln, geht das zuerst abgeschiedene äthylphenyldithiokarbaminsaure Ammoniak im Laufe von einigen Wochen allmählich wieder in Lösung. Lässt man jetzt noch einige Zeit stehen, so zeigt die Flüssigkeit, welche wieder zwei Schichten bildet, beim Öffnen des Korks starken Druck und riecht intensiv nach Schwefelwasserstoff. Ausser Äthylanilin, Ammoniak und etwas Schwefel konnte in der Flüssigkeit nach wiederholter Kontrolle nichts nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil.

Methylphenyldithiocarbaminsaures Ammoniak.

Aus 6 g Methylanilin, 4,1 g Schwefelkohlenstoff und 3,8 g konzentriertem Ammoniak wurden nach einigen Stunden 2,35 g Salz erhalten. Aus Alkohol krystallisiert es in dünnen Säulen mit dem Schmelzpunkt 165°.

Der Äthylester scheidet sich beim Zusammengeben obiger Verbindung mit Alkohol und Jodäthyl, wobei zunächst Lösung erfolgt, nach einiger Zeit in blättrigen Krystallen oder Prismen ab. Schmelzpunkt 96,5—97,5.

0,1734 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 10,3 ccm N bei 17,5° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NS_2$:	Gefunden:
$N = 14 = 6{,}64\,\%$.	6,79 %.

Äthylphenyldithiocarbaminsaures Ammoniak.

Das Salz liess sich bei schnellem Arbeiten aus 40° warmem Wasser umkrystallisieren und schied sich beim Abkühlen in silberglänzenden Blättchen ab. Schmelzpunkt 110°.

0,110 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben 12,75 ccm N bei 18° und 733 mm.

0,1805 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben 0,3988 g $BaSO_4$, welche entsprechen 0,0549 g S.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2S_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 13{,}08\,\%$,	12,9 %.
$S = 32 = 29{,}9\,\%$.	30,3 %.

Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit $CaCl_2$ Lösung keinen Niederschlag, nach einigen Tagen Trübung

$BaCl_2$ Lösung keinen Niederschlag, nach einigen Tagen geringer Niederschlag
$MgSO_4$ Lösung keinen Niederschlag, nach einigen Tagen geringer Niederschlag
$ZnSO_4$ Lösung weissen Niederschlag
$NiSO_4$ Lösung grünen Niederschlag
$CuSO_4$ Lösung braunen Niederschlag
$HgCl_2$ Lösung weissen Niederschlag
$FeSO_4$ Lösung braungrauen Niederschlag.

Das Ammoniumsalz löst sich in mehr als der doppelten Menge Methylalkohol und krystallisiert auf Zusatz von Äther wieder aus. Versetzt man die eiskalte Lösung des Salzes mit Säuren, so fällt die freie Äthylphenyldithiokarbaminsäure in feinen Nadeln aus, welche schon bei Zimmertemperatur schmelzen und in Base und Schwefelkohlenstoff zerfallen. Die Phenyldithiokarbaminsäure ist im Gegensatz hierzu auch bei 0° nicht existenzfähig, sondern spaltet sich sofort.

Die Spaltung des Ammoniumsalzes liess sich dadurch nachweisen, dass nach zweistündigem Kochen mit der zehnfachen Menge Wasser unter Rückfluss und Schütteln mit verdünnter Salzsäure der Schwefelkohlenstoff mit Äther extrahiert wurde, während in der salzsauren Lösung Äthylanilin zurückblieb, welches durch sein Nitrosamin charakterisiert wurde.

Der Methylester ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Ligroine und krystallisiert aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 52—53°.

0,1985 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 12,3 ccm N bei 22,5° und 742 mm.

0,1795 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben, 0,4037 g $BaSO_4$, welche entsprechen 0,0554 g S.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NS_2$:	Gefunden:
$N = 14 = 6{,}64\,\%$	$6{,}81\,\%$
$S_2 = 64 = 30{,}33\,\%$	$30{,}45\,\%$

Der Äthylester ist leicht löslich in Äther, Ligroine, Chloroform, Benzol und krystallisiert aus Alkohol in zolllangen, verwachsenen, vierseitigen Säulen mit dem Schmelzqunkt 67 – 67,5°. Aus der Reaktionsflüssigkeit scheidet sich der gebildete Äther in dicken Prismen ab. Die Löslichkeitsverhältnisse wurden bestätigt, wie sie Bernthsen, Friese[1]) angaben, die diesen Äther aus Phenyliminoäthylphenylkarbaminthiäthylsäureäthylester und Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen auf 130—150° darstellten.

0,1959 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 11,4 ccm N bei 743 mm und 23°.

Berechnet für $C_{11}H_{15}NS_2$:	Gefunden:
$N = 14 = 6{,}22\,\%$.	6,40 %.

Phenylbenzyldithiocarbaminsaures Ammoniak.

Die Krystallisation erfolgt etwas langsamer als in den beiden vorhergehenden Fällen beim Vermischen von molekularen Mengen geschmolzenen Benzylanilins, Schwefelkohlenstoffs und wässrigen Ammoniaks Die Verbindung lässt sich aus mässig warmem Wasser umkrystallisieren und schmilzt bei 92,5—93°.

0,1902 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 17,4 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2S_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 10{,}14\,\%$.	10,47 %.

Beim Zusammengeben von Diphenylamin, Schwefelkohlenstoff und wässrigem Ammoniak konnte eine Reaktion nicht beobachtet werden

---

[1]) Berichte 15, 568

Anhang.

Zur Kenntnis der Diarylguanidine.

W. Weith und B. Schröder fanden, dass durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Phenylcyanamid beim Erhitzen in alkoholischer Lösung Diphenylguanidin entsteht. Nach der sich hieraus ergebenden und durch andere Synthesen gestützten Konstitution der Guanidine musste die Substanz, welche aus dem Cyanamid der aromatischen Base R und Base R_1 entsteht, identisch sein mit derjenigen, welche aus R_1NHCN und Base R sich bildet. Gustav Heller und Wilhelm Bauer wiesen nach, dass die Verbindungen aus

1. o-Toluidin und p-Tolylcyanamid
2. p-Toluidin und Phenylcyanamid
3. Anilin und o-Tolylcyanamid

mit denen aus

1. p-Toluidin und o-Tolylcyanamid
2. Anilin und p-Tolylcyanamid
3. o-Toluidin und Phenylcyanamid

ganz dieselben Eigenschaften in Bezug auf Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse zeigten und in keinerlei Weise sich von einander unterschieden. Die Darstellung erfolgt in der Weise, dass sie molekulare Mengen von Cyanamid und salzsaurem Salz der Base in Alkohol 2—3 Stunden unter Rückfluss erhitzten.

Es wurde nun untersucht, ob das Zusammentreten der Komponenten schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet und ob sich hierbei eventuell anders konstituierte Zwischenprodukte bilden. Zu diesem Zweck

blieben die Lösungen des salzsauren Salzes der Base mit dem Cyanamid 1—2 Monate stehen und es konnten in der Tat aus diesen Lösungen mit Soda Basen isoliert werden, welche andere Krystallformen und Schmelzpunkte zeigten als die Guanidine, wodurch die Annahme gerechtfertigt erschien, dass es sich hier um isomere Zwischenprodukte handelte.

Die Lösung von p-Tolylcyanamid und salzsaurem Anilin wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und aus dem Filtrat durch Soda eine Substanz gefällt, die auf Zusatz von Äther allmählich krystallin wurde. Aus Chloroform und Ligroine krystallisiert sie in kurzen Stäbchen, beginnt bei 73° zu sintern und schmilzt bei 77—78° unter Gasentwicklung. Als die Substanz unter Rückfluss in alkoholischer Lösung erhitzt wurde, schien sie sich umzulagern, denn es konnte Phenyl-p-Tolylguanidin vom richtigen Schmelpunkt isoliert werden; aus den Lösungen von Phenylcyanamid und salzsaurem p-Toluidin konnte nur ein nicht krystallisierendes Produkt gefällt werden, aus welchem jedoch nach dem Erhitzen in alkoholischer Lösung Phenyl-p-Tolylguanidin isoliert werden konnte.

Beim Stehenlassen von Phenylcyanamid mit salzsaurem o-Toluidin, sowie von p-Tolylcyanamid mit salzsaurem o-Toluidin schien dagegen Isomerie nicht vorzuliegen; denn als die mit Soda ausgefällten Basen krystallisierten, zeigten sie den Schmelzpunkt der bereits beschriebenen Verbindungen. Der Schlüssel für die Erscheinungen fand sich erst, als aus den Lösungen der salzsauren Salze mit den Cyanamiden, nachdem sie 1—2 Monate gestanden hatten, die Basen nicht mit Soda gefällt, sondern als salpetersaure Salze durch Zugabe von verdünnter Salpetersäure abgeschieden wurden; es ergab sich dann, dass in allen Fällen Salze erhalten wurden, welche nach dem Umkrystallisieren sich als identisch erwiesen mit den salpetersauren Salzen, die

aus den reinen Guanidinbasen dargestellt werden konnten. Als nun aus diesen Salzen die Basen in Freiheit gesetzt wurden, zeigte sich wieder bei denselben Substanzen Isomerie, bei welchen sie auch vorher beobachtet worden war. Beispielsweise wurde aus salpetersaurem Phenyl-p-Tolylguanidin eine Base von Schmelzpunkt 95° erhalten. Und nun fand sich, dass in diesen Fällen die durch Sodalösung ausfallenden Basen salpetersaures Salz in konstanten Verhältnissen mit sich reissen und damit in einzelnen Fällen Krystalle von bestimmtem Schmelzpunkt, welcher immer wesentlich tiefer liegt als der der reinen Guanidinbase, bilden. Die Richtigkeit dieser Auffassung ergab sich, als die Verbindungen in Benzol gelöst und diese Lösungen konzentriert wurden; es schied sich dann zunächst salpetersaures Salz vom richtigen Schmelzpunkt ab. Eine weitere Untersuchung wurde unterlassen.

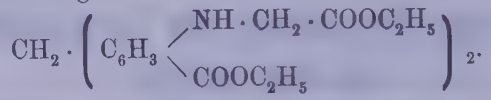
Über eine Verbindung des Formaldehyds mit dem Indigo.

Die direkte Vereinigung von Formaldehyd mit Indigo gelingt zwar unter Zuhilfenahme von Kondensationsmitteln, aber es bilden sich dabei schwer charakterisierbare und wegen ihrer Unlöslichkeit kaum zu reinigende Produkte von blauer bis grüner Farbe; dagegen lässt sich die Phenylglycinkarbonsäure leicht mit Formaldehyd kondensieren und aus dieser Verbindung mit Hilfe des Heumann'schen Schmelzverfahrens ein komplexes Indigomolekül aufbauen.

Indessen verläuft auch diese Verkettung mit Formaldehyd nicht einheitlich und das entstehende Gemisch der Säuren lässt sich kaum trennen. Man ist deshalb genötigt, den Umweg über den neutralen Ester zu wählen, diesen zu reinigen und hieraus die Säure wieder zu regenerieren. Zweckmässig ist es indessen, die Kombination des Formaldehyds mit der Phenylglycinkarbonsäure und die Veresterung in einer Operation zu erledigen und das leicht krystallisierende Estergemisch zu trennen. Dabei wird vorwiegend eine in heissem Äther ziemlich leicht lösliche Substanz erhalten, welche nach der Verseifung in der Kalischmelze sich genau ebenso verhielt wie die Phenylglycinkarbonsäure selbst. Es resultiert eine orangerote, gefärbte Masse, welche Indoxylderivate des Formaldehyds enthält und an der Luft den Methylen-Indigo abscheidet.

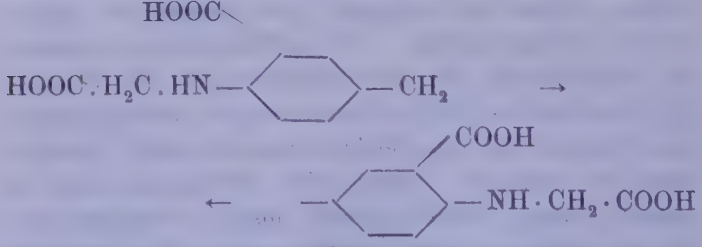
Nach dem Ergebnis der Elementaranalyse, sowie der Molekulargewichtsbestimmung und unter Berück-

sichtigung der Thatsache, dass der neuen Säure noch schwach basische Eigenschaften zukommen, hat der bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylglycinkarbonsäure hauptsächlich entstehende Ester die Zusammensetzung



Eine nähere Auflösung der Formel liess sich auf experimentellem Wege nicht erzielen. Es wurde zuerst versucht, die jenem Ester entsprechende Säure durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° zu spalten; dabei wurde aber ein öliges, nicht genügend charakterisierbares Produkt erhalten, dessen Zusammensetzung sich mutmassen liess aus dem Verhalten der Phenylglycinkarbonsäure unter den gleichen Bedingungen. Diese Säure spaltet zwei Moleküle Kohlensäure ab und es resultiert Methylanilin, welches durch sein Nitrosamin charakterisiert werden konnte.

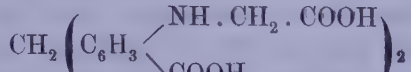
Es wurden dann verschiedene Versuche angestellt, um darzuthun, dass der Methylenverbindung die an und für sich wahrscheinliche Formel



zukomme. Zu diesem Behufe wurde versucht die aus der Untersuchung von G. Heller und G. Fiesselmann[1]) bekannte Methylendianthranilsäure, deren Konstitution bestimmt nachgewiesen ist, mit Chloressigsäure zu kombinieren. Dabei wurde eine Säure erhalten, welche grosse

[1]) Annalen 324, 127.

Ähnlichkeit zeigte mit der Methylendiphenylglycinkarbonsäure. Dass diese aber nicht vorlag, ergab sich sofort, als die Säure verestert wurde; es resultierte hierbei stets ein Methylester, welcher bei 205° schmolz und wesentlich verschieden war von dem Ester der Methylendiphenylglycinkarbonsäure. Fernere Abbauversuche waren ohne Ergebnis, sowie synthetische Versuche bei dem Unbekanntsein der isomeren Verbindungen aussichtslos. Für die Konstitution der Verbindung

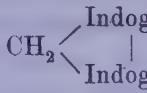


sind somit noch eine Reihe von Möglichkeiten vorhanden und es muss vor der Hand bei der schematischen Darstellung sein Bewenden finden.

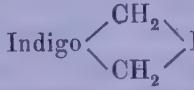
Für das Produkt der Alkalischmelze ergibt sich dann das Schema:

$$\text{Indoxyl} - CH_2 - \text{Indoxyl}$$

und für den daraus entstehenden Methylenindigo als nächstliegend die Formel



Letztere ist aber wegen der dabei auftretenden abnormen Spannungsverhältnisse nicht wahrscheinlich. Plausibler ist folgende Konstitution



Damit steht die schwerere Löslichkeit, aber das dem gewöhnlichen Indigo sehr nahe kommende sonstige Verhalten in gutem Einklang.

Formaldehyd und Phenylglycinkarbonsäure.

1 Teil Phenylglycinkarbonsäure wird mit $2^1/_2$ Teilen Wasser und eben soviel concentrierter Salzsäure auf 50° erwärmt, dann gibt man 0,2 Teile 40%iger Formal-

dehydlösung zu und hält die Temperatur auf 50—60°. Nach einiger Zeit geht die Säure langsam in Lösung und dann krystallisiert das salzsaure Salz des Kondensationsproduktes aus. Man bringt die Reaktion durch Erwärmen auf 75—80° zu Ende und lässt erkalten. Die Ausbeute beträgt circa 100% der angewandten Phenylglycinkarbonsäure. Die Säure verhält sich ganz ähnlich wie die Ausgangssäure und ist etwas basischer als diese, ferner auch durch die Bildung eines salzsauren Salzes davon verschieden. Das Studium ihres Esters ergab indessen, dass die Substanz nicht einheitlich ist; auch lässt sie sich nur schwer reinigen. Man verfährt deshalb besser in folgender Weise:

Methylendiphenylglycincarbonsäureäthylester.

195 g Phenylglycinkarbonsäure werden mit 40 g 40%iger Formaldehydlösung, 1000 g Alkohol abs. und 400 g gesättigter alkoholischer Salzsäure 8—10 Stunden unter Rückfluss und aufgesetztem Chlorcalciumrohr erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich der gebildete Ester ölig ab und wird nach einigem Stehen fest, zuweilen krystallisiert derselbe aber schon in der Wärme und erfüllt dann das ganze Gefäss mit feinen Nadeln. Man saugt ab und befreit durch Verreiben mit Sodalösung von Ausgangssubstanzen Es wird so ein Gemenge von Estern in einer Ausbeute von 61% der Theorie erhalten. Dasselbe wird zur Reinigung wiederholt mit heissem Äther behandelt, wodurch das Hauptprodukt der Reaktion ausgezogen wird, während circa 10—25% an schwerlöslicher Substanz zurückbleiben; dieselbe erweicht bei 142° und besteht aus einem Gemenge von wenigstens zwei Verbindungen, welche nicht näher untersucht wurden.

Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten den Ester, welcher zur völligen Reinigung noch wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurde und sich

dann beim Erkalten in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 113—114° abschied.

0,2107 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 735 mm 10,8 ccm N.

0,1472 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3401 g CO_2 und 0,0867 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{34}O_8N_2$:		Gefunden:
N = 28 =	5,45 %	5,72 %
C = 324 =	63,03 %	63,01 %
H = 34 =	6,61 %	6,53 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol:

0,3772 g Substanz in 16,35 g Benzol haben eine Erniedrigung von 0,249°.

Berechnet 514 Gefunden 464.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann durch Siedepunktserhöhung in Benzol:

I. 0,3042 g Substanz in 14,6 g Benzol gaben eine Erhöhung von 0,106°

II. 0,4336 g Substanz in 13,05 g Benzol gaben eine Erhöhung von 0,182°.

Gefunden I. 543
II. 528.

Die Verbindung hat demnach die Zusammensetzung

$$CH_2\left(C_6H_3\begin{matrix}NH\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5\\ \diagdown\\ \diagup\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right)_2.$$

Die Anwendung der 40 %igen Formaldehydlösung ist am bequemsten und die geringen Mengen Wasser ($1\,^1/_2$ %), welche dadurch von vornherein zugebracht werden, tun, wie der Versuch ergibt, der Reaktion keinen wesentlichen Abbruch, da bei der leichten Zugänglichkeit des Materials eine Verringerung der Ausbeute an Ester für eine wissenschaftliche Untersuchung nicht in Betracht kommt.

Der Ester ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und heissem Alkohol, schwieriger in Ligroine. Die alkoholische Lösung fluorsziert schön blau.

Methylendiphenylglycinkarbonsäure.

Löst man den Ester in heissem Alkohol und gibt die berechnete Menge alkoholisches Kali zu, so wird derselbe fast momentan verseift. Das Kalisalz schied sich ab und auf Zusatz von Wasser erfolgt klare Lösung. Man erwärmt dieselbe noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und säuert dann mit verdünnter Salzsäure an, worauf sich beim Erkalten die Substanz als farbloses Krystallpulver absetzt. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol und lässt sich aus Alkohol und Wasser umkrystallisieren. Die Säure löst sich in concentrierter Salzsäure, in mässig verdünnter beim Erwärmen und bildet ein salzsaures Salz. Aus den sauren Lösungen wird auf Zugabe von genügend Wasser die freie Säure wieder abgeschieden; auch von warmer Natriumacetatlösung wird sie aufgenommen; Phenylglycinkarbonsäure wird davon schon in der Kälte gelöst.

Bichromat erzeugt in der salzsauren Lösung eine momentan wieder verschwindende violettblaue Färbung, welche indessen nicht in allen Konzentrationen wahrnehmbar ist. Die Verbindung schmilzt bei 206—207° unter Gasentwicklung.

0,2192 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,457 g CO_2 und 0,0921 g H_2O.

0,224 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 13,5 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2O_8$:	Gefunden:
C = 228 = 56,7 %	56,86 %
H = 18 = 4,5 %	4,66 %
N = 28 = 6,96 %	6,76 %.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und werden von Kochsalz ausgeschieden. Eine neutrale Natriumsalzlösung gab mit

$BaCl_2$-Lösung	einen weissen, amorphen Niederschlag, unlöslich in der Hitze
$CaCl_2$-	„	einen weissen, amorphen Niederschlag, unlöslich in der Hitze
$Pb(NO_3)_2$	„	einen weissen, amorphen Niederschlag, unlöslich in der Hitze
$ZnSO_4$	„	einen weissen, amorphen Niederschlag, unlöslich in der Hitze
$CdSO_4$	„	einen weissen, amorphen Niederschlag, unlöslich in der Hitze
$CuSO_4$	„	einen hellgrünen, amorphen Niederschlag, löslich in der Hitze
$NiSO_4$	„	einen hellgrünen, amorphen Niederschlag, löslich im Ueberschuss der Nickellösung
$HgCl_2$	„	keinen Niederschlag.

Methylendiphenylglycinkarbonsäuremethylester.

Ein Teil Säure wurde in der zehnfachen Menge Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von vier Teilen gesättigter methylalkoholischer Salzsäure sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der sich beim Erkalten ausscheidende Ester wird mit Wasser vollends gefällt, mit verdünnter kalter Natronlauge verrieben und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Lange, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 150—151° (sintert einige Grade früher). Er ist schwer löslich in Äther und Ligroine, sehr leicht in Aceton, Chloroform, beim Erhitzen löslich in Benzol.

0,1913 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 10,3 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{26}O_8N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 6{,}1\,\%$	6,07 %

Methylenindigo.

Ein Teil der Säure wurde mit der gleichen Menge Wasser im Kupfertiegel zusammengebracht und die sechsfache Menge Ätzalkali allmählich zugegeben. Man erhitzt auf freier Flamme unter Umrühren, worauf bei 240° die Indoxylbildung beginnt, wie sich aus dem Farbenumschlag nach orangerot hin ergibt. Die Temperatur wurde langsam gesteigert, ab und zuweilen Proben genommen und mit Wasser und Luft durchgeschüttelt. Ist keine Zunahme der Indigobildung mehr bemerkbar, so unterbricht man die Schmelze, da bei weiterem Erhitzen (über 270° hinaus) der Indoxylkörper wieder zerstört wird. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser übergossen und unter Luftabschluss bis zur Lösung stehen gelassen, dann unter Überleiten von Wasserstoff durch ein Faltenfilter filtriert und aus der alkalischen Flüssigkeit durch Einblasen von Luft der Farbstoff ausgefällt und filtriert. Derselbe enthält noch etwas Asche, kann aber durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen davon völlig befreit werden. Die Farbe des Methylenindigos ist eine Spur grüner als die des gewöhnlichen Indigos. Die Verbindung ist nicht sublimierbar; beim Erhitzen schmilzt sie auch nicht, sondern zersetzt sich bei hoher Temperatur ohne Formveränderung.

Die Substanz ist in allen indifferenten Lösungsmitteln, welche Indigo aufnehmen, unlöslich, auch in Nitrobenzol, Pyridin, Dimethylanilin, Anthrachinon; siedendes Diphenylamin nimmt eine nur eben sichtbare blaue Farbe an; etwas mehr löst siedender Eisessig, namentlich bei Zugabe von etwas Schwefelsäure, wobei offenbar die Affinität von Säure zur Imidogruppe mitwirkt; das Eisessig-Schwefelsäuregemisch löst indessen nicht genug, um den Methylenindigo von der ausgefärbten Faser völlig abzuziehen. Unlöslich ist die Verbindung

ferner in Essigsäureanhydrid und wird auch bei längerem Kochen davon nicht angegriffen.

In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper schwierig mit dunkelgrüner Farbe, welche beim Erwärmen in blau übergeht.

0,1446 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3936 g CO_2 und 0,051 g H_2O.

0,148 g über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 13,05 ccm N bei 16° und 737 mm.

Berechnet für $C_{34}H_{20}O_4N_4$:	Gefunden:
C = 408 = 74,45 %	74,24 %
H = 20 = 3,65 %	3,91 %
N = 56 = 10,2 %	10,0 %

Die direkte Bestimmung der Molekulargrösse war wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz unmöglich.

Sulfosäuren.

Methylenindigomonosulfosäure.

Im Gegensatz zum Indigo, welcher in concentrierter Schwefelsäure sehr leicht sulfieriert wird, erfolgt dieselbe Umwandlung beim Methylenindigo bedeutend schwieriger. Ein Teil desselben wurde mit der zwanzigfachen Menge concentrieter Schwefelsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich eine in kaltem und heissem Wasser schwer lösliche Sulfosäure bildet. Man giesst die Masse in Wasser, wäscht die Schwefelsäure aus, löst den Rückstand in verdünntem Ammoniak und fällt wieder mit verdünnter Salzsäure. Ebenso wie die Indigosulfosäure wird die Lösung der Verbindung durch freies Alkali entfärbt.

0,2228 g Substanz nach Abzug des Aschengehaltes gaben 0,1519 $BaSO_4$ = 0,0208 g S.

Berechnet für $C_{17}H_{10}N_2SO_5$:	Gefunden:
9,04 % S	9,33 %

Die Substanz hat zur Wolle nur sehr geringe Affinität. Bäder mit 1 oder 2% Farbstoff wurden durchaus nicht erschöpft und die Faser nur sehr schwach angefärbt.

Stärkere Sulfurierung erzielt man durch zweistündiges Erhitzen des Methylenindigos mit der zehnfachen Menge 10%igen Oleums auf dem Wasserbade. Die Masse ist jetzt leicht löslich, lässt sich aber daraus durch concentrierte Salzsäure und Salzlösungeu abscheiden. Ein und zweiprocentige Färbungen auf Wolle erschöpfen das Bad vollständig, geben aber nur schwach graue Töne.

Methylenindigweiss.

Der Farbstoff geht beim Verrühren mit Natronlauge und Zinkstaub oder mit Natriumhydrosulfitlösung leicht mit hellgrüner Farbe in Lösung und scheidet sich bei Zutritt von Luft wieder ab. Während Indigo sich am besten in ziemlich concentrierter Paste verküpt, wendet man hier zweckmässig eine grössere (ca. 1%) Verdünnung an, da das entstehende Methylenindigweiss leicht als Syrup ausgesalzen wird. Der Leukokörper fällt beim Einfiltrieren der Küpe in verdünnte Salzsäure aus, ist aber wenig haltbar und lässt sich nicht krystallisieren. Auch bei der Reduktion in neutraler Lösung mit Natriumhydrosulfit nach Binz (Zeitschrift für angewandte Chemie, 1900, Heft 17), wird nur ein schmutzig weisses, amorphes Produkt erhalten, welches in Alkohol und Äther unlöslich ist und sich leicht oxydiert. Das Methylenindigweiss lässt sich ferner durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid acylieren. Die Acetylverbindung löst sich wenig in Eisessig, sehr schwierig auch in Pyridin und Essigsäureanhydrid und in andern Lösungsmitteln garnicht.

Ähnlich verhält sich die Benzoylverbindung, welche ebenfalls wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht krystallisiert erhalten wurde.

Methylenisatin.

Methylenindigo oxydiert sich leicht zu einem Isatinderivat, wenn man die Paste oder auch den trocknen Farbstoff mit mässig verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt, wobei derselbe sich in ein rotes Pulver verwandelt. Dasselbe löst sich völlig in verdünnter Natronlauge und wurde durch Säuren wieder abgeschieden. Es wird von Pyridin aufgenommen, schwerer von Alkohol und Eisessig, von andern Lösungsmitteln kaum und konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Beim Schütteln der schwefelsauren Lösung mit thiophenhaltigem Benzol erfolgt blaue Indopheninreaktion.

Beim Digerieren der Substanz mit Alkohol und Phenylhydrazin tritt allmählich Umsetzung unter Gelbfärbung ein. Das entstandene Hydrazon wird aber ebenfalls von Lösungsmitteln kaum aufgenommen. Erwärmt man Methylenisatin mit einer schwach essigsauren Lösung von Phenylhydrazin p - sulfosaurem Natron, so erfolgt alsbald klare Lösung, aus welcher sich die gebildete Substanz durch Chlorammonium in gelben Flocken ausfällen lässt. Sie war indes als Salz, sowie als freie Säure nicht krystallisierbar.

Die vorstehende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen auf Anregung des Herrn Dr. phil. Gustav Heller ausgeführt und es ist mir eine angenehme Pflicht, hier meinem hochverehrten Lehrer für das Wohlwollen und die liebenswürdige, mir stets zu teil gewordene Unterstützung, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.